

Evolución y cuantificación de los sensibilizadores más importantes en los cementos portland comerciales

Evolution and quantification of the main sensitisers in commercial portland cements

M. FRÍAS, M. I. SÁNCHEZ de ROJAS

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)

Fecha de recepción: 26-III-01

Fecha de aceptación: 30-VI-01

ESPAÑA

RESUMEN

Los cementos Portland comerciales contienen elementos minoritarios en su composición química. La presencia de estos elementos tiene una incidencia directa en diferentes aspectos: comportamiento reológico, cinética de reacción, contaminación ambiental, etc. Algunos de ellos, aparte de su incidencia mencionada anteriormente, tienen un efecto negativo en la salud humana. Así, el cromo (Cr), níquel (Ni) y cobalto (Co) son los principales alérgenos contenidos en los cementos y, por lo tanto, los principales causantes de la Dermatitis Profesional.

Este trabajo se centra en la cuantificación de los contenidos totales y solubles de cromo, níquel y cobalto presentes en los cementos comerciales españoles, los cuales pueden representar una contribución para poder establecer posibles limitaciones de estos elementos en futuras normalizaciones.

Los resultados analíticos reflejan que los clínkeres son los principales responsables de la presencia de cromo soluble VI en los cementos comerciales. Este hecho podría estar indicando que la solubilidad del cromo (Cr III inerte a Cr VI soluble) estaría estrechamente relacionado con las condiciones del clinkerización. Por otro lado, no se ha encontrado una relación directa entre el cromo total y cromo soluble, lo que significa que los resultados analíticos son puntuales y en ningún caso extrapolables. La solubilidad del níquel y cobalto en agua es prácticamente nula tanto en las materias primas como en clínkeres.

SUMMARY

The commercial Portland cements contain minor elements in their chemical compositions. The presence of these elements has a direct incidence in different aspects: rheological behaviour, reaction kinetics, environmental, etc. Some of them also have a negative effect on the human health; so, chromium (Cr), nickel (Ni) and cobalt (Co) are the main allergens present in Portland cements, causing of Professional Dermatitis in construction workers.

The current study is focussed on the quantification of total and soluble chromium, nickel and cobalt in a wide range of Spanish commercial cements. These values can represent a contribution to the establishing of possible limitations or reductions of these elements in forthcoming standards.

Analytical data show that clinkers are the main responsables of the presence of soluble chromium in commercial cements. This fact could be indicating that chromium solubility (from inert Cr III to soluble Cr VI) would be closely related to the clinkerisation conditions. On the other hand, there is not a direct ratio between total chromium and soluble chromium; it means that analytical results are punctual and not any case can be extrapolating ones. Ni and Co solubility in water is practically negligible either raws as clinkers.

PALABRAS CLAVE: alérgenos, cementos, dermatitis profesional.

KEYWORDS: allergens, cements, professional dermatitis.

1. INTRODUCCIÓN

Los cementos Portland comerciales contienen cantidades de elementos minoritarios en su composición química. Su procedencia puede ser de diferentes orígenes: materias primas, desgaste de las bolas de molino, incorporación de materiales pozzolánicos, combustible, etc. Estos elementos químicos (en función de sus porcentajes) pueden tener una mayor o menor incidencia principalmente negativa en el comportamiento posterior de los cementos. Por un lado, modifican la microestructura, reactividad de las fases, propiedades reológicas, etc (1-4) y, por otro, algunos de estos elementos son catalogados como tóxicos y peligrosos por su efecto negativo en la salud humana (5-7).

El cemento, por su composición y propiedades, puede producir (seco o/y húmedo) diversas tipos de alteraciones cutáneas debidas a: roce mecánico de partículas de sílice, alta alcalinidad, alto calor de hidratación, etc. Sin embargo, la alteración más importante de la piel es producida por la acción sensibilizante que poseen algunos elementos presentes en los cementos comerciales. De todos los elementos presentes en los cementos, los principales por sus características alergénicas son el Cromo, Níquel y Cobalto, dando lugar a la llamada "dermatitis profesional".

En este sentido, estudios médicos llevados a cabo por el Dr. Conde-Salazar y Col. (8) informaron que dentro de las enfermedades profesionales la Dermatitis Profesional tiene un porcentaje del 70%; por lo tanto, esta enfermedad tiene una incidencia importante y una gran repercusión en la sociedad actual.

En el caso del Cromo se conoce el mecanismo de transformación de este elemento inerte a alérgeno, no ocurre lo mismo para el caso del Ni y Co. También, existe un desconocimiento total de las concentraciones de estos elementos necesarias para iniciar un proceso de sensibilización. Este hecho, está relacionado con la falta de resultados experimentales analíticos-médicos donde se estudie la relación concentración/lesión.

A falta de estos estudios, algunos Países como: Dinamarca, Finlandia, Alemania, Islandia, Noruega y Suecia, han tomado la iniciativa de incluir en su normativa de cementos, exigencias adicionales al contenido de cromo hexavalente soluble en agua, reduciendo su contenido a 2 mg/kg (9).

Este trabajo se centra en conocer los contenidos totales y solubles de cromo, níquel y cobalto presentes en una amplia variedad de cementos comerciales españoles, ya que estos elementos traza (cromo, níquel y cobalto) son

1. INTRODUCTION

Commercial Portland cements have minor elements amounts on their chemical compositions. Its origin can be from different ways: raw materials, grinding mill balls, pozzolanic materials, fuel, etc. These elements, depending on its concentration, can have a higher or lower negative incidence on the behaviour later of cements. On one hand, they modify the microstructure, reactivity of hydrated phases, rheological properties, etc (1-4) and, on the other hand, some of these elements are catalogued as toxic and dangerous elements by their negative effect on the human health (5-7).

The cement by its composition and properties can produce (dry and/or wet) different kinds of cutaneous alterations, due to: mechanical friction from silica particles, high alkalinity, high hydration heat, etc. However, the most important alteration on the skin is produced by the sensitisation of some elements contained in Portland cements. The main elements by their allergenic characteristics are Chromium, Nickel and Cobalt, which produce the "professional dermatitis".

On this line, medical studies carried out by Dr. Conde-Salazar et al. (8) reported that 70% of the professional diseases corresponding to Professional Dermatitis; therefore, this disease has a important incidence and a great repercussion on actual society.

For the Chromium, it is known the transformation reaction of this inert element to allergen but it does not occur the same for the Ni and Co. Also, there is a lack of knowledge about concentration necessary to start a sensitisation process. This fact, it is related to the lack of analytical - medical experimental data, in which the concentration/ lesion ratio must be studied.

Some countries as Denmark, Finland, Germany, Island, Norway and Sweden have taken the initiative of including in their cement Standards, additional requirements for the water soluble hexavalent chromium, reducing its content at 2 mg/kg (9).

The current work is focussed on the determination of total and soluble chromium, nickel and cobalt contents present in a wide variety of spanish portland cements, since these trace elements are the

los principales agentes sensibilizadores en los cementos Portland y, cuyos resultados puedan servir de orientación de posibles limitaciones en normalizaciones futuras.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El presente estudio se llevó a cabo en varias etapas:

2.1.1 Cuantificación del cromo total y soluble en 30 cementos Portland (Tabla I).

2.1.2 Cuantificación del níquel y cobalto total y soluble en materias primas y clinker (Figura 2).

2.2 Metodología de lixiviación

El método aplicado en esta investigación fue una modificación al método descrito en la norma Finlandesa SFS 5183 (10). Esta norma describe el método de extracción del cromo soluble en agua y su cuantificación por colorimetría.

En el presente trabajo el método de extracción en agua fue aplicado para el cromo, níquel y cobalto, pero las determinaciones cuantitativas (totales y solubles) de estos elementos se llevó a cabo mediante la técnica de ICP, método alternativo propuesto por los autores del presente artículo, ya que ofrece grandes ventajas con respecto al método colorimétrico. Más información sobre condiciones de ensayo en referencias 11 y 12.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Determinación cuantitativa de Cromo VI en cementos Portland

Como se ha comentado anteriormente, el cromo VI es el principal alérgeno presente en los cementos Portland y el causante de la dermatitis profesional en construcción. En algunos países europeos han introducido limitaciones de contenido máximo de cromo soluble en los cementos (2 mg/kg). Actualmente, en España no existe ninguna limitación al respecto; por este motivo se hace necesaria una cuantificación de su contenido en los cementos españoles.

Para este estudio, se han seleccionado 20 cementos comerciales españoles y 10 cementos de importación. En la Tabla I se recogen los tipos y categorías resistentes, de acuerdo con la normativa vigente.

main sensitisation agents in cementitious matrixes. These analytical contents can serve as orientative values for possible limitations in future standardisations.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

The current study carried out in two stages:

2.1.1 Quantification of total and soluble chromium in 30 Portland cements (Table I).

2.1.2 Quantification of total and soluble nickel and cobalt in raw materials and clinker (Figure 2)

2.2 Leaching methodology

The method applied in this research was a modification to that described in the Finnish Standard SFS 5183 (10). This one described an extraction method for soluble chromium in water and its quantitative determination by colorimetry.

In the current research, the extraction method in water was applied for chromium, nickel and cobalt, but its quantitative determination (total and soluble contents), were carried out by means of ICP. This is an alternative method proposed by the authors, because it offers important advantages with respect to colorimetric method. Further information about test conditions in references 11 and 12.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Quantitative determination of Cr VI in Portland cements

As mentioned above, chromium VI is the main allergen present in Portland cements and therefore, it would be the main responsible of professional dermatitis in construction. In some European countries have introduced restrictions about soluble chromium content in cements (2 mg/kg). At present day, in Spain exists no limitation about this; for this reason, it is necessary to quantify its contents in spanish cements.

20 spanish portland cements and 10 imported portland cements (from different countries) were selected for this study. Types and resistant classes of the cements selected are listed in Table I, according to the existing standards.

TABLA 1/TABLE 1

Cementos Portland: tipos y clases resistente
Portland Cements: Types and resistant classes

MUESTRA/ SAMPLE	CEM I	CEM II	CR 32,5	CR 42,5	CR 52,5	MUESTRA/ SAMPLE	CEM I	CR 32,5
1	X			X		21	X	X
2	X			X		22	X	X
3	X			X		23	X	X
4	X			X		24	X	X
5	X			X		25	X	X
6	X			X		26	X	X
7	X			X		27	X	X
8	X				X	28	X	X
9	X				X	29	X	X
10	X		X			30	X	X
11		X	X					
12		X	X					
13		X	X					
14		X	X					
15		X	X					
16		X	X					
17		X		X				
18		X	X					
19		X	X					
20		X	X					

Cementos españoles/*Spanish cements*: muestras/samples 1-20

Cementos importados/*Imported cements*: muestras/samples 21-30

CR: Clase resistente/*Resistant class*

En un trabajo previo, los mismos autores del presente trabajo informaban de la influencia de la finura en el proceso de lixiviación. Por esta razón, este parámetro fue determinado mediante granulometría láser, que permite conocer tanto la distribución granulométrica de las partículas, como la superficie específica de los materiales (13, 14).

Los resultados granulométricos pusieron de manifiesto que todos los cementos presentaban valores de superficie específica entre 2.800 y 5.000 cm²/g, valores superiores al mínimo recomendado (2.000 cm²/g) en la referencia 11.

Los contenidos de cromo total y soluble en los cementos Portland seleccionados se recogen en la Figura 1. Los contenidos de cromo total correspondientes a los cementos españoles Tipo I (Figura 1 a), se encontraban entre 20 mg/kg y 100 mg/kg, mientras que el rango para los contenidos de cromo soluble estaba entre 3 mg/kg y 11 mg/kg.

In a previous paper, the same authors of the current paper reported about the influence of fineness of materials on leaching process. For this reason, this parameter was characterised using the laser diffraction technique which permit to know the distribution curves of the particle sizes as well as the specific surface of these specimens (13, 14).

The granulometric results revealed that all materials used in this paper showed specific surface area values between 2.800 and 5.000 cm²/g, values superior to the minimum recommended value (2.000 cm²/g) in reference 11.

The total and soluble chromium contents for all Portland cements are included in Figure 1. The total chromium contents, corresponding to the Type I spanish cements, presented values of between 20 mg/kg and 100 mg/kg (Figure 1 a), while the range of values for the water soluble chromium was between 3 mg/kg and 11 mg/kg.

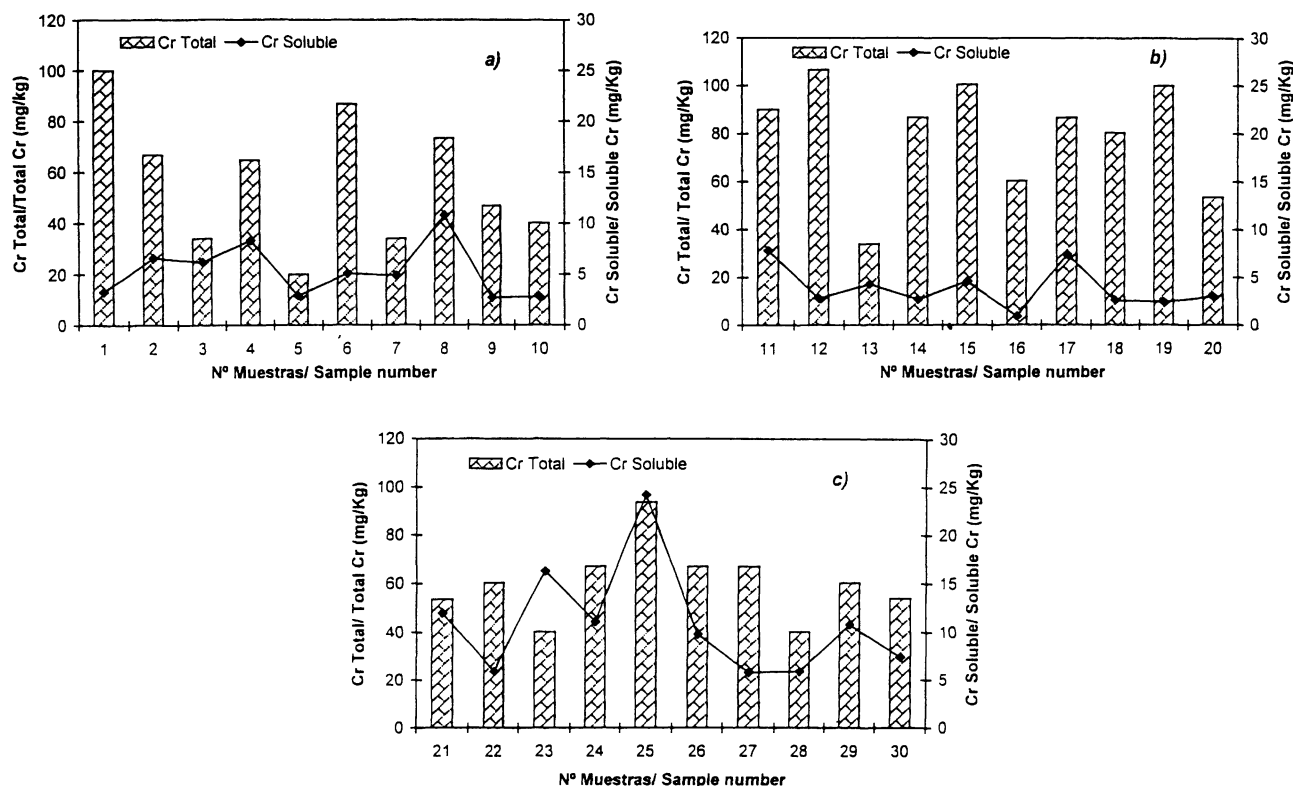


Figura 1.- Contenidos de cromo total y soluble en el cemento Portland: a) Cementos Portland españoles Tipo I; b) Cementos Portland españoles Tipo II; c) Cementos Portland importados.

Figure 1.- Total and soluble chromium contents in Portland cement: a) Type I Spanish Portland cements; b) Type II Spanish Portland cements; c) Imported Portland cements.

En los cementos españoles Tipo II, Figura 1 b, los contenidos de cromo total estaban entre 34 mg/kg y 108 mg/kg y, para el caso del cromo soluble sus contenidos oscilaban entre 1 mg/kg y 8 mg/kg.

Los valores de cromo total para los cementos de importación (Figura 1 c) estaban comprendidos entre 41 mg/kg y 94 mg/kg y, entre 6 mg/kg y 24 mg/kg para el cromo soluble.

Los resultados analíticos revelaron que el rango de concentración del cromo total era muy similar en los tres tipos de cementos analizados. Sin embargo, cuando se llevó a cabo el ensayo de lixiviación en los cementos, el contenido de cromo soluble era más alto en los cementos Tipo I (españoles e importados) que en los cementos Tipo II. Este hecho y como se mencionaba en referencia 11, se debe principalmente a que los cementos Tipo II contienen materiales puzolánicos (naturales y subproductos industriales), los cuales prácticamente no suministran cromo VI soluble.

También se quiere resaltar que en ninguno de los tipos de cementos se ha encontrado una relación directa entre el cromo total y cromo soluble.

In Type II spanish cements, Figure 1 b, the total chromium contents were between 34 mg/kg and 108 mg/kg and in the case of water-soluble chromium their contents between 1 mg/kg and 8 mg/kg.

The values of total chromium content for the Imported Portland cements (Figure 1 c) were between 41 mg/kg and 94 mg/kg and, between 6 mg/kg and 24 mg/kg for the soluble chromium

The analytic results revealed that the concentration interval for total chromium content was similar in three groups of analysed cements. Nevertheless, when leaching test was applied to these cements, the water-soluble chromium content was higher in Type I cements (spanish and imported ones) than in Type II cements. As mentioned in reference 11, it is mainly due to the fact that Type II cements contain pozzolanic materials (natural and by-products), most of which do not provide hexavalent chromium.

Also, it is important to note that there is no direct relation between the total chromium content and the hexavalent chromium content.

3.2 Cuantificación de los contenidos totales y solubles de Níquel y Cobalto

En un principio se pensaba que el cromo VI era el único responsable de la reacción alérgica pero estudios más recientes han puesto de manifiesto que el níquel y cobalto también tienen una incidencia negativa en la Dermatitis Profesional, aunque en menor proporción, posiblemente debido a su menor solubilidad en agua.

La Figura 2 muestra las cantidades totales de Ni y Co (Figura 2 a) y contenido soluble (Figura 2 b) de diferentes materiales utilizados en la fabricación de cemento Portland. Para poder llevar a cabo una evolución de estos elementos en cada una de las etapas del proceso de fabricación, los materiales seleccionados proceden de la misma industria cementera. También, se incluyen los análisis correspondientes al cromo, para llevar a cabo un estudio comparativo entre estos tres elementos tóxicos.

Se observa claramente que estos elementos tóxicos son suministrados principalmente por las arcillas y, en menor proporción, por las calizas. La Figura 2 b recoge los contenidos solubles de cromo, níquel y cobalto para los diferentes materiales estudiados. Es importante resaltar que las materias primas prácticamente no suministran contenidos soluble de cromo, níquel y cobalto. Sin embargo, cantidades importantes de cromo soluble solo se detecta en el clínker.

3.2 Quantification of total and soluble contents for Nickel and Cobalt

During long time, it thought that chromium VI was the unique responsible of allergic reaction. Studies later showed that nickel and cobalt also have a negative incidence on Professional Dermatitis but in less proportion to chromium effect. This fact could be related to a lower Ni and Co solubility in water.

Figure 2 show the total Ni and Co contents (Figure 2 a) and soluble contents (Figure 2 b) for different materials used in the manufacture of Portland cement. To make an evolution of these elements in each stage of manufacturing process, the selected materials proceed from the same cement industry. Also, the chromium analyses are included in order to make a comparative study between them.

It is clearly observed that these toxic elements are applied from clays and, in less proportion from limestones (Figure 2 a). Figure 2 b shows soluble Cr, Ni and Co contents for different materials studied. It is important to note that raw materials do not practically supply soluble contents. However, an important amount of soluble chromium is only detected in clinker.

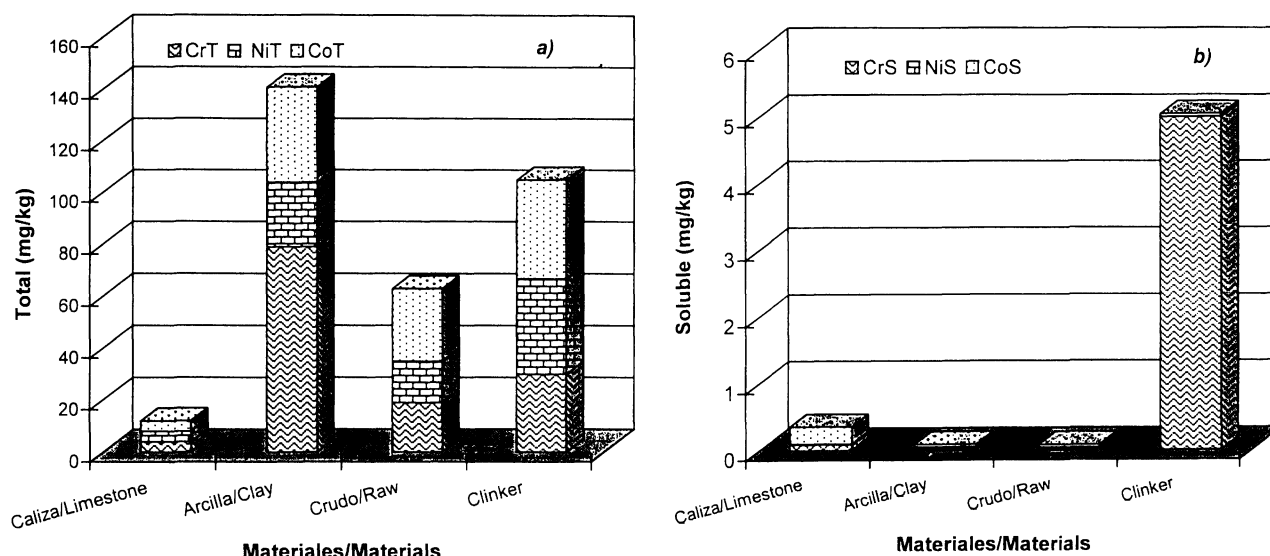


Figura 2.- Contenidos totales y solubles de Cr, Ni y Co de diferentes materiales usados en la fabricación de cementos Portland.

Figure 2.- total and soluble Cr, Ni and Co contents of different materials used in the manufacture of Portland cements.

Este hecho puede poner de manifiesto que la solubilidad del cromo en los cementos está estrechamente relacionado con las condiciones del proceso de clinkerización (altas temperaturas y ambientes oxidantes); mientras que éstas no parecen afectar a la solubilidad del Ni y Co.

De los resultados analíticos expuestos aquí, se observa que el cromo soluble está presente en los clinker y cementos Portland y, por lo tanto, es el principal responsable de la reacción alérgica. Por otro lado, si se tiene en cuenta la insolubilidad de los elementos Ni y Co en agua, éstos no deberían tener un efecto negativo en dicha reacción. En la realidad, estos dos elementos tóxicos intervienen también en la Dermatitis Profesional, de acuerdo con los estudios médicos llevados a cabo por Dr. Conde-Salazar mediante pruebas alérgicas en laboratorio. En la mayoría de los casos, no hay una información clara sobre el mecanismo de reacción del Ni y Co aunque parece ser que la sensibilización del Ni y Co ocurre posteriormente a la del cromo.

Este hecho, permite pensar la posibilidad de que el Ni y Co actúen directamente una vez que la piel esté dañada por la acción del cromo. De esta manera no influiría la insolubilidad de estos elementos en agua.

4. CONCLUSIONES

Las siguientes conclusiones se obtuvieron de la presente investigación:

- Los contenidos de cromo total en los cementos españoles Tipo I estaban comprendidos entre 20-100 mg/kg, entre 40-110 mg/kg para los cementos españoles Tipo II y entre 40-100 mg/kg para los cementos de importación.
- Los contenidos de cromo soluble en agua variaban en función del Tipo de cemento. El 90% de los cementos españoles Tipo I presentaban valores por debajo de 10 mg/kg, el 80% de los cementos españoles Tipo II mostraban valores por debajo de 5 mg/kg y para el caso de los cementos de importación, los valores encontrados se movían en el intervalo 5-25 mg/kg.
- En los cementos estudiados no se ha encontrado una relación directa entre el contenido total de cromo y el contenido de cromo soluble. Este hecho está relacionado con la transformación de cromo (III) a cromo (VI) durante el proceso de clinkerización. Este proceso no parece afectar a la solubilidad del Ni y Co.
- En estos momentos, el mecanismo de la reacción alérgica del cromo soluble es ya conocida, pero no ocurre lo mismo para el Ni y Co. La solubilidad de estos elementos es importante para que cada elemento tóxico

This fact shows that solubility of chromium in Portland cement is closely related to clinkerisation process conditions (high temperature and oxidising conditions), but these ones do not affect to the solubility of Ni y Co compounds.

From analytical results obtained here, the soluble chromium is detected in clinkers and cements and, therefore, it is the main responsible of allergic reaction. On the other hand, the solubility of Ni and Co compounds in water is practically insignificant. This fact would not have a negative effect on such allergic reaction. However, these two elements also intervene on the Professional Dermatitis, according to medical studies carried out by Dr. Conde-Salazar by means of allergic tests in laboratory. In the most of cases, it seems to be that the Ni and Co sensitizations occur secondary once Cr sensitisation has started.

This fact permit to think about an alternative way of acting, in which Ni and Co can penetrate to inside human body through damaged skin, acting directly as sensibilisers and so the allergic reaction would not depend of its solubility.

4. CONCLUSIONS

The following conclusions were obtained from the current research.

- *The total chromium contents in Type I spanish cements were between 20 and 100 mg/kg; between 40 and 110 mg/kg for Type II spanish cements and, finally, between 40 and 100 mg/kg for imported cements*
- *The soluble chromium contents varied significantly, depending on cement type. 90% of Type I spanish cements showed values below 10 mg/kg, 80% of Type II spanish cements show values below 5 mg/kg and, for the imported cements, the values were between 5 and 25 mg/kg.*
- *From all cements studied, there is no a direct relationship between total chromium content and soluble chromium content. This is related to the transformation from Cr (III) to Cr (VI) during clinkerisation process. This process does not affect to the Ni and Co solubilities.*
- *At these moments, the mechanism of the allergic reaction produced by the soluble Cr is well known but none yet for the case of Ni and Co. The solubility of these toxic elements is very important in order to increase the penetration*

pueda penetrar a través de la piel. Sin embargo, son necesario más estudios que aclaren el comportamiento de estos elementos cuando actúen sobre una zona dañada o con dermatitis profesional, donde posiblemente la solubilidad no juegue un papel decisivo.

De todo lo expuesto en esta investigación, sería necesario profundizar en las reacciones alérgicas de estos elementos tóxicos, los cuales influyen negativamente en la salud humana, para poder establecer la relación directa entre concentración de elemento presente en los cementos y su efecto sensibilizador. Debido a la falta de conocimientos en este aspecto, se recomienda la reducción y limitación de estos elementos Cr, Ni y Co solubles en los cementos comerciales futuros a concentraciones no superiores a 2-5 mg/kg y no sólo para el cromo soluble, como se recomienda en algunas normas internacionales.

Desde el punto de vista de su toxicidad sería de interés limitar también el contenido de Cr, Ni y Co totales en las materias primas, debido a la falta de estudios médicos que confirmen que los compuestos insolubles de Cr, Ni y Co en agua tendrían o no un efecto negativo en la Dermatitis Profesional una vez iniciado el proceso, o que puedan entrar a través de otras vías como heridas, infecciones, etc.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo quieren dar las gracias al Dr. Conde-Salazar del Servicio de Dermatología del Instituto Nacional Español de Medicina y Seguridad por su información y a Artemio Alcañiz (Ingeniero de Minas), por su contribución en los ensayos experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Stephan, D.S.; Maleki, H.; Knofel, D.; Eber, B. And hardtl, R. (1999). Influence of Cr, Ni and Co on the properties of pure clinker phases, *Cem. Concr. Res.*, 29, 545-552.
- (2) Moulin, I. et al. (2000). Waste materials in construction, G.R. Wolley et al (Editors), Leeds, U.K. vol. 1, pp 269-280.
- (3) Lieber, W. (1968). Proc. 5th Int. Symp. on the Chemistry of cement, The influence of lead and Zinc compounds on the hydration of Portland cement, Tokyo, 444-454.
- (4) Omotoso, O. E.; Ivey, D. G. and Mikula, R. (1996). Quantitative X-ray diffraction analysis of Cr (III) doped Ca_3Si paste, *Cem. Concr. Res.*, 26(9)1369-1379.
- (5) Conde-Salazar, L.; Guimaraen, D. and Romero, L. V. (1987). Dermatitis profesionales en la construcción civil, *Clínica*, 21-28.
- (6) Freget, S. and Rorsman, H. (1966). Allergy to chromium, nickel and cobalt. *Acta Derm-venereol*, 46, 144-148.
- (7) GoH, C.L.; Gan, S.L. and Ngui, S.J. (1986). Occupational dermatitis in a prefabrication construction factory, contact dermatitis, 15, 235-240.
- (8) Conde-Salazar, L.; Guimaraen, D.; Villegas, C.; Romero, L. V. and González, M.A. (1995). Occupational allergic contact dermatitis in construction workers, *Contact Dermatitis*, 33, 226-230.
- (9) Norma Española UNE-EN 197-1 (2000). Cementos: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.
- (10) Finnish Standard SFS 5183 (1987). Determination of water soluble chromium in cement.
- (11) Frías, M. et al (1994). Contribution of toxic elements: Hexavalent chromium in materials used in the manufacture of cement, *Cem. Concr. Res.*, 24 (3) 533-541.
- (12) Frías, M. and Sánchez de Rojas, M.I. (1995). Determination and quantification of total and chromium and water soluble chromium contents in commercial cements, *Cem. Concr. Res.*, 25 (2) 433-439.
- (13) Frías, M. et al. (1991). Determination of specific surface area by the laser diffraction technique comparison with the Blaine Permeability method, *Cem. Concr. Res.*, 21 (5) 709-717.
- (14) Frías, M. et al. (1990). Laser granulometry: A comparative study the techniques of sieving and elutriation applied to pozzolanic materials, *Materiales de Construcción*, 40 (217) 39-51.

power through a non-damaged skin. However, more studies are necessary, for a better understanding about its behaviour on damaged skin, where the solubility does not seem to play an important role.

From all results exposed in this current research, it would be necessary to deepen on allergic reaction of these toxic elements, which influence negatively on human health in order to can establish a direct relationship between the concentration of each element in cements and its sensitisation effect. Due to scanty knowledge in this aspect, a reduction or limitation of soluble Cr, Ni and Co contents up to 2-5 mg/kg in commercial cements is recommended and not only for the case of Cr as it is reflected in some international standards.

From point of view of its toxicity, it would be also interesting to limit the total Cr, Ni and Co contents in raw materials, due to the necessity of carrying out some medical studies. These ones could confirm whether the insoluble Cr, Ni and Co compounds in water have or not an negative effect on the professional dermatitis, either once initiated the allergic reaction or through another ways of penetrating as: injuries, infections, etc.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank to the Dr. Conde-Salazar from Service of Dermatology of the Spanish National Institute of Medicine and Safety (Madrid, Spain), for his information about cement dermatitis and, Artemio Alcañiz (Mines Engineer) for his contribution in experimental tests.